

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004774

International filing date: 17 March 2005 (17.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-078854
Filing date: 18 March 2004 (18.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 1 8 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 7 8 8 5 4

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 0 7 8 8 5 4
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 呉羽化学工業株式会社

2 0 0 5 年 4 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	P06125
【提出日】	平成16年 3月18日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	C08G 63/08 D01F 6/16 A01K 91/00
【発明者】	
【住所又は居所】	茨城県新治郡玉里村大字上玉里 1 8－1 3 呉羽化学工業株式会社 包装材料研究所内
【氏名】	橋本 智
【発明者】	
【住所又は居所】	福島県いわき市錦町落合 1 6 呉羽化学工業株式会社 錦総合研究所内
【氏名】	山根 和行
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋堀留町 1 丁目 9 番 1 1 号 呉羽化学工業株式会社内
【氏名】	若林 寿一
【発明者】	
【住所又は居所】	茨城県新治郡玉里村大字上玉里 1 8－1 3 呉羽化学工業株式会社 包装材料研究所内
【氏名】	松井 寛和
【特許出願人】	
【識別番号】	000001100
【氏名又は名称】	呉羽化学工業株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100077757
【弁理士】	
【氏名又は名称】	猿渡 章雄
【選任した代理人】	
【識別番号】	100078765
【弁理士】	
【氏名又は名称】	波多野 久
【選任した代理人】	
【識別番号】	100078802
【弁理士】	
【氏名又は名称】	関口 俊三
【選任した代理人】	
【識別番号】	100122253
【弁理士】	
【氏名又は名称】	古川 潤一
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	070461
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

残留モノマー量が 0.5 重量%未満のポリグリコール酸系樹脂からなり、引張強度が 750 MPa 以上、且つ結節強度が 600 MPa 以上であることを特徴とするポリグリコール酸系樹脂フィラメント。

【請求項 2】

残留モノマー量が 0.2 重量%未満のポリグリコール酸系樹脂からなる請求項 1 に記載のフィラメント。

【請求項 3】

引張破断伸度が 20～50%である請求項 1 に記載のフィラメント。

【請求項 4】

引張弾性率が 12 GPa 以上である請求項 1～3 のいずれかに記載のフィラメント。

【請求項 5】

残留モノマー量が 0.5 重量%未満のポリグリコール酸系樹脂を溶融紡出後、10℃以下の液浴中で急冷した後、60～83℃の液浴中で非晶延伸することを特徴とするポリグリコール酸系樹脂フィラメントの製造方法。

【請求項 6】

残留モノマー量が 0.2 重量%未満のポリグリコール酸系樹脂を溶融紡出する請求項 5 に記載のフィラメントの製造方法。

【請求項 7】

請求項 1～4 のいずれかに記載のフィラメントからなる釣糸。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリグリコール酸系樹脂フィラメントおよびその製造方法

【技術分野】

【０００１】

本発明は、優れた生分解性に加えて、高い引張強度および結節強度等の優れた力学的性質を兼ね備えたポリグリコール酸系樹脂フィラメントおよびその製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

従来、産業資材、農業資材、水産資材、特に漁網や釣糸等に使用されるフィラメント素材としては、その力学的な要求特性から、主としてポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニリデン、及びポリフッ化ビニリデン等の合成樹脂が用いられてきた。しかしながら、これらの合成樹脂からなる合成樹脂フィラメントは、自然環境化ではほとんど分解しないため、使用後に捨てられたり、放置された場合には、そのまま半永久的に自然界に残存する事になり、環境衛生上大きな問題となっていた。特に、廃棄漁網や切断釣糸が、海底や湖沼の底で堆積し、それらが鳥や水中生物に絡み付いて、殺傷したりする事態が益々増加しており、環境保全及び自然保護の観点よりその改善が強く望まれていた。

【０００３】

そこで近年では、実使用後に生分解して消滅する釣糸、漁網、養殖網などの水産資材、あるいは農業資材、産業資材用途に使用する生分解性フィラメントに関する開発が盛んになっている（特許文献１、２）。

【０００４】

また、生分解フィラメントは外科手術用の生体吸収性縫合糸、人口皮膚などの医療用高分子材料としても利用されている（特許文献３、４）。

【０００５】

しかしながら、これまでの生分解フィラメントは、高い機械的強度と、高い生分解性を兼ね備えたものは無かった。特に釣糸等のフィラメントでは、結んで使われる事が多いことから、結節強度が最重要視され、ポリアミド、ポリエステル、ポリフッ化ビニリデンと言った高強度フィラメントの最低レベルである引張強度 750 MPa 以上、且つ結節強度 600 MPa 以上、更には感度や衝撃吸収性、ハンドリング性と言った実用特性上、高過ぎず低過ぎない $20\sim50\%$ の引張伸度を満足しうるものがなかった。

【０００６】

このような実用特性を満足させるために、芯部と鞘部で異なる樹脂を組合せた芯－鞘構造の生分解性フィラメントも提案されている（特許文献２、５）が、依然として上記したような実用特性を満足し得るものはない。例えば、特許文献２の複合フィラメントは、最大引張強度が 739 MPa （ $6.6\text{ g}/\text{デニール}$ ）、最大結節強度が 615 MPa （ $5.5\text{ g}/\text{デニール}$ ）程度であり、特許文献５の複合フィラメントは最大引張強度が 1000 MPa とされているが、引張伸度は約 $70\sim250\%$ と過大である。

【特許文献１】 特許第 2779972 号公報

【特許文献２】 特開平 $10-102323$ 号公報

【特許文献３】 米国特許第 3297033 号明細書

【特許文献４】 特公昭 $58-1942$ 号公報

【特許文献５】 特許第 3474482 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

従って、本発明は、高い引張強度および結節強度で代表される実用的特性を備えるポリグリコール酸系樹脂系の生分解性フィラメントならびにその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

すなわち、本発明は、その第1の観点に従い、残留モノマー量が0.5重量%未満のポリグリコール酸系樹脂からなり、引張強度が750MPa以上、且つ結節強度が600MPa以上であることを特徴とするポリグリコール酸系樹脂フィラメントを提供するものである。

【0009】

また、本発明は、残留モノマー量が0.5重量%未満のポリグリコール酸系樹脂を熔融紡出後、10℃以下の液浴中で急冷した後、60～83℃の液浴中で非晶延伸することを特徴とするポリグリコール酸系樹脂フィラメントの製造方法を提供するものである。

【0010】

優れた生分解性（加水分解性）を有するポリグリコール酸系樹脂については、外科用の縫合糸を与えるためにフィラメントの製造も行われている（例えば前記特許文献3および4）。しかしながら本発明等の研究によれば、そこで採用される熔融紡出—空冷後、約50～60℃延伸という製造条件は、ポリグリコール酸系樹脂にとって必ずしも適当なものでなく（後述実施例および比較例参照）、また従来は原料ポリグリコール酸系樹脂の製造条件が十分に解明されていなかったためもあって、残留モノマー（グリコリド）量が0.5重量%以上と過大であって、これが、製品フィラメントと性能発現に対する障害となっていた。これに対し、本発明者等は、固相重合と残留モノマー除去処理の組み合わせにより、残留モノマー量が0.5重量%未満と低いポリグリコール酸系樹脂の製造に成功し（特願2004-078306）、このポリグリコール酸系樹脂を原料として、最適の熔融紡出—延伸条件と組合せる事により、優れた実用適性を有する生分解性のポリグリコール酸系樹脂フィラメントの製造に成功したものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明のポリグリコール酸系樹脂フィラメントは、残留モノマーが0.5重量%未満のポリグリコール酸系樹脂からなり、引張強度が750MPa以上、且つ結節強度が600MPa以上であることを特徴とする。以下、本発明のポリグリコール酸系樹脂フィラメントを、その好ましい製造方法である本発明法に沿って順次説明する。

【0012】

本発明のポリグリコール酸系樹脂フィラメントの製造方法においては、残留モノマー（グリコリド）量が0.5重量%未満のポリグリコール酸系樹脂を原料として用いる。ここでポリグリコール酸系樹脂（以下、しばしば「PGA樹脂」という）は、



で表わされるグリコール酸繰り返し単位のみからなるグリコール酸の単独重合体（グリコール酸の2分子間環状エステルであるグリコリド（GL）の開環重合体を含む）に加えて、上記グリコール酸繰り返し単位を55重量%以上含むポリグリコール酸共重合体を含むものである。

【0013】

上記グリコリド等のグリコール酸モノマーとともに、ポリグリコール酸共重合体を与えるコモノマーとしては、例えば、シュウ酸エチレン（即ち、1,4-ジオキサン-2,3-ジオン）、ラクチド類、ラクトン類（例えば、β-プロピオラクトン、β-ブチロラクトン、β-ピバロラクトン、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、β-メチル-δ-バレロラクトン、ε-カプロラクトン等）、カーボネート類（例えばトリメチリンカーボネート等）、エーテル類（例えば1,3-ジオキサン等）、エーテルエステル類（例えばジオキサノン等）、アミド類（ε-カプロラクタム等）などの環状モノマー；乳酸、3-ヒドロキシプロパン酸、3-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシブタン酸、6-ヒドロキシカプロン酸などのヒドロキシカルボン酸またはそのアルキルエステル；エチレングリコール、1,4-ブタンジオール等の脂肪族ジオール類と、こはく酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸類またはそのアルキルエステル類との実質的に等モルの混合物；またはこれらの2種以上を挙げることができる。

【0014】

P G A樹脂中の上記グリコール酸繰り返し単位は55重量%以上であり、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上である。この割合が小さ過ぎると、本発明のP G A樹脂フィラメントの特徴とする高力学特性を得ることが困難になる。この限りで、P G A樹脂、2種以上のポリグリコール酸（共）重合体を併用してもよい。また、P G A樹脂2種（以上）あるいはP G A樹脂と他の樹脂（好ましくはグリコール酸とともにグリコール酸共重合体を構成するモノマーの単独または共重合体が用いられる）とによりそれぞれ構成される芯-鞘構造のフィラメント（芯と鞘との重量比は、例えば5：95～95：5）とすることもできる。

【0015】

ポリグリコール酸系樹脂としては、残留モノマー（グリコリド）量が0.5重量%未満、好ましくは0.2重量%未満、のものをを用いる。残留モノマー量が0.5重量%以上であると、本発明法に従ってフィラメントを製造しても、熔融加工中に分子量が低下し易く、所望の力学的特性、特に結節強度を得るのが困難となる。上記0.5重量%未満、好ましくは0.2重量%未満、の残留モノマー量は、ポリグリコール酸系樹脂全体として満足されるべきものであるが、共重合体あるいは樹脂混合物の場合には、含まれる重合されたグリコール酸単位に対して満たされることが好ましい。この原料ポリグリコール酸系樹脂中の残留モノマー量割合は、本発明のフィラメント製造方法を経て、ほぼ同量が製品フィラメント中に移行することとなる。

【0016】

また、本発明で用いる、P G A樹脂は、温度240℃及び剪断速度121sec⁻¹で測定した熔融粘度が、好ましくは50～6,000Pa・s、より好ましくは100～5,000Pa・s；あるいは重量平均分子量が、好ましくは50,000以上、より好ましくは80,000以上、特に好ましくは100,000以上の高分子量のものをを用いることが好ましい。重量平均分子量の上限は、500,000程度、好ましくは300,000程度である。

【0017】

本発明のフィラメント製造方法を適用するに先立って、P G A樹脂を熱安定剤と混練し、ペレット化しておくことが好ましい。

【0018】

熱安定剤の好ましい例としては、ペンタエリスリトール骨格構造を有するリン酸エステル及び／又はリン酸アルキルエステルが挙げられ、P G A樹脂100重量部に対して、好ましくは3重量部以下、より好ましくは0.003～1重量部の割合で用いられる。

【0019】

本発明法に従い、上記P G A樹脂を、まず例えば230～290℃、好ましくは240～280℃の押出温度で熔融紡出する。この温度が230℃未満では、押出機スクリュウのモータ過負荷により樹脂の押出が困難となり、また290℃を超えると、P G A樹脂の熱分解により紡糸困難となる。

【0020】

次いで、熔融紡出されたP G A樹脂を、10℃以下の温度の水または油等の液浴中に導入して、急冷（クエンチ）する。この際、急冷温度が10℃を超えると、P G A樹脂の冷却までの結晶化の進行が無視できず、その後の非晶延伸が困難となる。

【0021】

次いで急冷後のP G A樹脂を、シリコンオイル、ポリエチレングリコール、グリセリン等の油類、アルコール類または水等の液浴中に導入し、60～83℃、好ましくは70～80℃、の温度範囲で延伸する。この延伸は実質的にP G A樹脂が非晶状態での非晶延伸とし、3倍以上、特に4～8倍、の高倍率延伸を行うことが好ましい。延伸温度が60℃未満では、樹脂の軟化度が低いために所望の高倍率延伸が困難であり、逆に83℃を超える温度ではP G A樹脂の結晶化が無視できなくなり同様に高倍率延伸が困難になる。また、あえて高倍率延伸を行うと、生成した結晶核をもとにした配向欠陥が生じ、所望の力

学的特性とフィラメントを得ることが困難となる。また空気浴を用いる場合、上述した60～83℃の液浴により与えられると同等の樹脂温度を与えられる空気浴温度を与えれば、同様な非晶延伸も可能となると思われる。

【0022】

引き続き、あるいは一旦冷却後第2段（以降）の延伸を行い、総合延伸倍率を4.5倍以上、特に5～10倍に上げると、更に高強度が期待できる。その後、必要に応じて、0.99～0.8倍程度の範囲で緩和処理を行ってもよい。

【0023】

かくして得られた本発明のPGA樹脂フィラメントは、引張強度が750MPa以上、好ましくは800MPa以上、結節強度が600MPa以上、好ましくは650MPa以上、となるのが特徴的である。また本発明のPGA樹脂フィラメントは、付加的な特徴として、例えば釣糸、外科用縫合糸等としたときの感度、衝撃吸収性、ハンドリング性の観点で好ましい20～50%、特に20～40%、の引張破断伸度を有する。更に本発明のPGA樹脂フィラメントは、高剛性フィラメントとして知られる芳香族ポリエステル（PET）フィラメントと比べても同等以上の、12GPa以上という高引張弾性率を与えることができる。このように高剛性であるにも拘らず、600MPa以上と極めて高い結節強度は、少なくともある程度の表面柔軟性及び表面伸度を兼ね備えてはじめて得られるものであり、従来のフィラメント材料には見られない、本発明のPGA樹脂フィラメントの極めて特徴的な特性である。本発明のフィラメントは、モノフィラメントのみならず、マルチフィラメントにも適用することができる。

【実施例】

【0024】

以下、実施例、比較例により、本発明を更に具体的に説明する。分析法、評価方法は、次の通りである。

【0025】

（1）残留モノマー量：

サンプル約300mgを約6gのDMSO（ジメチルスルホキシド）中150℃で約10分加熱し溶解させ、室温まで冷却した後、ろ過を行う。そのろ液に内部標準物質の4-クロロベンゾフェノンとアセトンを一定量添加する。その溶液を2μl採取し、GC装置に注入し残留モノマー（グリコリド）量の測定を行った。

【0026】

＜GC分析条件＞

装置：島津GC-2010

カラム：TC-17（0.25mmφ×30m）、

カラム温度：150℃で5分保持後、20℃/分で270℃まで昇温して、270℃で3分間保持、

気化室温度：200℃、

検出器：FID（水素炎イオン化検出器）、

温度：300℃。

【0027】

（2）溶融粘度：

ポリマーサンプルを120℃の乾燥空気を接触させて、水分含有量を50ppm以下にまで低減させた。溶融粘度測定は、キャピラリー（1mmφ×10mmL）を装着した東洋精機「キャピログラフ1-C」を用いて測定した。設定温度240℃に加熱した装置に、サンプル約20gを導入し、5分間保持した後、剪断速度121sec⁻¹での溶融粘度を測定した。

【0028】

（3）分子量測定：

ポリマーサンプルを分子量測定で使用する溶媒に溶解させるために、非晶質のポリマーを得る。すなわち、十分乾燥したポリマー約5gをアルミニウム板に挟み、275℃のヒ

ートプレス機にのせて90秒加熱した後、2MPaで1分間加圧保持した後、直ちに水が循環しているプレス機に移し冷却した。このようにして、透明な非晶質のプレスシートを作製した。

【0029】

上記操作により作製したプレスシートからサンプル約10mgを切り出し、このサンプルを5mMのトリフルオロ酢酸ナトリウムを溶解させたヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)溶液10mlに溶解させた。このサンプル溶液をポリテトラフルオロエチレン製のメンブレンフィルターで濾過後、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)装置に注入し、分子量を測定した。なお、サンプルは、溶解後30分以内にGPC装置に注入した。

【0030】

<GPC測定条件>

装置：昭和電工(株)製「Shodex-104」

カラム：HFIP-806M、2本(直列接続)プレカラム、

カラム温度：40℃、

溶離液：5mMのトリフルオロ酢酸ナトリウムを溶解させたHFIP溶液、

流速：0.6ml/分、

検出器：RI(Refractive Index：示差屈折率)検出器、

分子量校正：分子量の異なる標準ポリメタクリル酸メチル5種を用いた。

【0031】

下記の実施例および比較例で得られたフィラメントについては、下記の特性評価を行った。

【0032】

(4) 引張強度、結節強度および引張弾性率

JISL1013に準拠し、オリエンテック(株)社製「テンシロンUTM-111-100型」引張試験機を用い、23℃65RH%の室内で、試長300mm、引張速度300mm/分、測定数n=5にて引張強度および引張弾性率を、それぞれ測定した。また、結節強度は試料のつかみ間の中央に結節を作り、同様の引張条件に付し、切断時の強さを測定した。

【0033】

(5) 海中生分解性

金属メッシュにフィラメントサンプルを挟み込み、金属性のかごの中に入れ、これを小名浜港護岸壁海中に沈め、経時的に引き上げて残留強度および伸度を測定した。

【0034】

(比較例1)

市販ポリ乳酸樹脂(PLA)((株)島津製作所製「Lacty 5000」を原料とし、径35mmの押出機(L/D=24のフルフライトタイプスクリュウ付き)および径4mm×3ホールの単層ノズルを用いて、押出機およびノズル温度220℃で熔融紡出後、40℃の水浴中に導入して急冷しつつ引取速度5m/分の条件で紡糸して未延伸糸を作成し、引続き95℃の温水中で4.0倍に第1段延伸し、次いで98℃の温水中で1.75倍の第2段延伸を行い、トータル7.0倍に延伸して、直径0.7mmのモノフィラメントを得た。

【0035】

(比較例2)

ポリグリコール酸重合体(PGA)(呉羽化学工業(株)製；残留モノマー：0.8重量%、熔融粘度：2560Pa・s)を上記比較例1の押出機および径1.3mm×6ホールの単層ノズルを用いて、押出機温度250℃、ノズル温度230℃で熔融紡出後、エアギャップ10cmをおいて、20℃の水浴中に導入して急冷しつつ引取速度8.4m/分の条件で紡糸して未延伸糸を得た。得られた未延伸糸は結晶化し不透明であった。この未延伸糸を次に、送出し速度2m/分で80℃グリセリン浴中に導入し、5.2倍に延伸

して直径0.3mmのモノフィラメントを得た。

【0036】

(実施例1)

PGA(呉羽化学工業(株)製;残留モノマー:0.18重量%、熔融粘度:2786 Pa・s)を、比較例2と同じ押出機およびノズルを用い、同様に押出機温度260℃およびノズル温度230℃の条件で熔融紡出後、エアギャップ6.5cmをおいて5℃の水浴中に導入して急冷しつつ引取速度4.5m/分の条件で紡糸し、次いで80℃のグリセリン浴中に導入し、6.0倍に延伸して直径0.26mmのモノフィラメントを得た。

【0037】

(実施例2)

実施例1と同一原料、条件で紡糸後、引続き80℃のグリセリン浴中で6.25倍に延伸し、直径0.26mmのモノフィラメントを得た。

【0038】

(比較例3)

グリセリン延伸浴温度を85℃と上昇した以外は、実施例1と同一条件で直径0.26mmのモノフィラメントを得た。得られたモノフィラメントは、延伸糸全体が白化し、低い引張強度を示し、結節強度、結節伸度を測るまでもなかった。

【0039】

上記実施例および比較例で得られたモノフィラメントの力学的特性をまとめて下表1に示す。

【表1】

	引張強度 (Mpa)	引張伸度 (%)	結節強度 (Mpa)	結節伸度 (%)	引張弾性率 (Gpa)
比較例1	579	27	208	14	8
比較例2	471	15	392	10	10
比較例3	483	92	—	—	—
実施例1	800	37	650	32	15
実施例2	1030	29	700	20	17

【0040】

(実施例3)

実施例2で得られたモノフィラメントを用いて海水生分解性試験を行った。その結果、6カ月後には、完全に残存強度がゼロになった。

【0041】

(比較例4)

市販生分解性釣糸(ポリブチレンサクシネートアジペート(東レ(株)製「フィールドメート」)を用いて実施例3と同様に海水生分解性試験を行った。結果をまとめて次表2に示す。

【表 2】

経過期間 [ヶ月]	実施例 3				比較例 4			
	引張強度		引張伸度		引張強度		引張伸度	
	強度 (Mpa)	保持率 (%)	伸度 (%)	保持率 (%)	強度 (Mpa)	保持率 (%)	伸度 (%)	保持率 (%)
0	1030	100	29	100	270	100	38.7	100
3	261	25	8	28	258	95	36.7	95
6	0	0	0	0	204	76	30.8	79

【0042】

本発明品（実施例 3）は、市販品（比較例 4）に比べて、初期強度および分解性が優れていることが分る。

【産業上の利用可能性】

【0043】

上述したように、本発明によれば高い引張強度および結節強度で代表される実用的特性を備えるポリグリコール酸系樹脂系の生分解性フィラメントが得られる。かくして得られたポリグリコール酸系樹脂は、その優れた強度および生分解性を生かして、漁網や釣糸等の水産資材や農業資材を含む各種産業資材として、あるいは外科用縫合糸、結紮糸として好適に用いられる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い引張強度および結節強度で代表される実用的特性を備えるポリグリコール酸系樹脂系の生分解性フィラメントを与える。

【解決手段】 残留モノマー量が0.5重量%未満のポリグリコール酸系樹脂を溶融紡出後、10℃以下の液浴中で急冷した後、60～83℃の液浴中で非晶延伸することにより、引張強度が750MPa以上、且つ結節強度が600MPa以上であるポリグリコール酸系樹脂フィラメントを製造する。

【選択図】 なし

出願人履歴

0 0 0 0 0 1 1 0 0

19900828

新規登録

東京都中央区日本橋堀留町 1 丁目 9 番 1 1 号
呉羽化学工業株式会社